

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 277 284
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **87116043.8**

(51)

Int. Cl. 4: **C04B 35/52**, **C08L 95/00**

(22)

Anmeldetag: **31.10.87**

(30)

Priorität: **31.01.87 DE 3702950**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.88 Patentblatt 88/32

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(71)

Anmelder: **RÜTGERSWERKE
AKTIENGESELLSCHAFT
Mainzer Landstrasse 217
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)**

(72)

Erfinder: **Boenigk, Winfried, Dr.
Eichenstrasse 15
D-4716 Olfen(DE)
Erfinder: Alsmeyer, Friedhelm
Ulmenstrasse 14
D-4300 Essen 1(DE)**

(54)

Bindemittel für Kohlenstoffmassen und Verfahren zu dessen Herstellung.

(57)

Ein Bindemittel für Kohlenstoffmassen mit verringertem Abbrand wird durch Zusätze von etwa 0,1 Gew.-% B_2O_3 zum Bindemittelprecursor aus einem Steinkohlenteer-Destillationsrückstand erhalten. Dadurch wird die Wirksamkeit des Inhibitors gegenüber der Zugabe zum fertigen Bindemittel etwa verdreifacht.

EP 0 277 284 A2

Bindemittel für Kohlenstoffmassen und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Bindemittel mit verbesserten Eigenschaften auf Steinkohlenteerbasis für Kohlenstoffmassen und ein Verfahren zur Herstellung dieses Bindemittels.

Kohlenstoffmassen für die Herstellung von Kohlenstoff-Formkörpern wie Anoden, Elektroden und Auskleidungen bestehen aus einer Mischung aus festem Kohlenstoff wie Anthrazit, Pechkoks, Petrolkoks, Ruß usw. und einem carbo-oder petrostämmigen bituminösen Bindemittel. Vorzugsweise enthalten die Massen Petrolkoks und Steinkohlenteerpech. Sie werden überwiegend zur Herstellung von vorgebrannten oder selbstkalzinierenden (Söderberg-)Anoden für die Aluminiumelektrolyse verwendet. Der Verbrauch an Anodenmaterial ist infolge der Nebenreaktionen (Oxidation) und des Anodenzerfalls (Absanden) höher als er für die Reduktion des Aluminiumoxids notwendig wäre.

Es ist bekannt, daß bestimmte Verunreinigungen im Koks und im Bindemittel wie Natrium-, Calcium- und Vanadinverbindungen die Oxidation beschleunigen und daß Zusätze von Bor- oder Phosphorverbindungen inhibierende Wirkungen zeigen (Light Metals, 1982, Seiten 713 - 725).

In der US-PS 4,188,279 wird vorgeschlagen, Kohlenstoff-Formkörper aus Kohlenstoffmassen mit 15 bis 35 Gew.-% Bindemittel und 0,1 bis 3 Gew.-% Borverbindungen beziehungsweise 0,5 bis 5 Gew.-% Phosphorverbindungen als Oxidationsinhibitor herzustellen. Dabei wird der Inhibitor dem homogenisierten Gemisch zugegeben oder der Bindemittelkomponente vor der Zugabe der Kohlenstoffkomponente zugemischt.

Es ist ebenfalls möglich, alle drei Komponenten gleichzeitig zusammenzugeben und zu homogenisieren, wie in dem Beispiel beschrieben. Dabei wird der Abbrand durch einen Zusatz von 8 Gew.-% Borsäure, bezogen auf das Steinkohlenteerpech-Bindemittel, um 15 % reduziert.

Es wurde nun gefunden, daß die Zugabe von Borsäure in den angegebenen Mengen zur Bildung von VB und TB führt, die in der Aluminiumschmelze auskristallisieren und bei der Weiterverarbeitung des Aluminiums zu Folien zur Lochbildung in den Folien führen.

Phosphorverbindungen wie P_2O_5 sind ebenfalls weniger geeignete Inhibitoren, da sie die Stromausbeute im elektrolytischen Prozeß mindern.

Es bestand daher die Aufgabe, die Menge der Inhibitoren im Bindemittel bzw. in den Kohlenstoffmassen zu vermindern unter gleichzeitiger Verbesserung ihrer Wirksamkeit.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Bindemittel aus Steinkohlenteer gelöst, das maximal 0,3 Gew.-% Boroxid enthält und durch Zugabe des Boroxids zum Bindemittelprecursor und anschließender üblicher Weiterverarbeitung des Precursors zu einem Kohlenstoffbindemittel erhältlich ist.

Als Bindemittelprecursor werden abgetoppter Steinkohlenteer oder Destillationsrückstände dieses Teeres mit einem niedrigeren Erweichungspunkt als das Bindemittel verwendet. Nach Zugabe des Boroxids (B_2O_3) wird der Precursor durch Vakuum- oder/und Trägergasdestillation in ein oder mehreren Stufen zu dem gewünschten Bindemittel aufgearbeitet.

Vorzugsweise wird ein Steinkohlenteerpech als Precursor verwendet, so daß die Aufarbeitung in einer Stufe, beispielsweise in einer Rührwerksretorte oder einem Dünnschichtverdampfer, unter schonenden Bedingungen durchgeführt werden kann.

Um die Alterungsbeständigkeit des Bindemittels nicht zu vermindern, sollte die Destillation bei Sumpftemperaturen von weniger als 380 °C durchgeführt werden. Dies gilt insbesondere für die Herstellung von Bindemitteln für Söderberg-Massen. In der letzten Destillationsstufe sollte die maximale Sumpftemperatur nicht unter 350 °C liegen, da sonst eine optimale Homogenisierung nicht erreicht wird.

Der Boroxidgehalt im Bindemittel liegt im Bereich von 0,03 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise bei etwa 0,1 Gew.-%. In diesem Bereich hat die Zugabe von B_2O_3 keinen negativen Einfluß auf das Benetzungsverhalten des Bindemittels oder die Verkokungseigenschaften von Pech/Koks-Mischungen.

Die Erfindung wird anhand des Beispiels 1 und der Vergleichsbeispiele 2 und 3 näher erläutert.

Beispiel 1

1000 Gew.-Teile eines Steinkohlenteernormalpechs, charakterisiert durch die in Tabelle 1 aufgeführten Analysenwerte, werden unter Inertgas aufgeschmolzen, auf 180 °C erwärmt und dann mit 1 Gew.-Teil B_2O_3 2 h lang unter Rühren vermischt. Danach wird das Gemisch unter einem Druck von 100 mbar bis zu einer Sumpftemperatur von 360 °C in einer Rührwerksretorte destilliert. In 92%iger Ausbeute wird dabei ein Bindemittel mit den in Tabelle 2 aufgeführten Analysendaten erhalten.

22 Gew.-Teile dieses Bindemittels werden mit 78 Gew.-Teilen Petrolkoks definierter Granulometrie

gemischt und zu Formkörpern verpreßt. Die bei 960 °C gebrannten Formkörper werden bei 960 °C im CO₂-Strom oxidiert, um die CO₂-Reaktivität zu messen.

Die CO₂-Reaktivität ist ein Maß für den Anodenverbrauch bei der Aluminium-Elektrolyse. Der gesamte Abbrand setzt sich zusammen aus dem direkten Abbrand und dem Staubanfall, wobei der letztere auch von der Granulometrie des Petrolkokes abhängig ist. Außerdem wurden die Dichte, der spezifische elektrische Widerstand und die Biegefestigkeit der Probekörper bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

10 Beispiel 2 (Vergleich)

Das Beispiel 2 entspricht dem Beispiel 1, wobei jedoch das Boroxid erst nach der Destillation dem auf 200 °C abgekühlten Bindemittel zugegeben wird. Die Bindemittelausbeute verändert sich dadurch nicht. Die Eigenschaften des Bindemittels sind in Tabelle 2 und die Meßergebnisse an den Probekörpern in Tabelle 3 wiedergegeben.

Beispiel 3 (Vergleich)

20 Das Beispiel 3 entspricht dem Beispiel 2, jedoch ohne B₂O₃-Zugabe. Die Analysenwerte des Bindemittels sind in Tabelle 2 und die Untersuchungsergebnisse an den Probekörpern in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 1

25

Analysendaten des Bindemittelprecursors

Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) 68 °C
 Toluolunlösliches (TI) 26,3 Gew.-%
 30 Chinolinunlösliches (QI) 6,2 Gew.-%
 Verkokungsrückstand (Alcan) 51,4 Gew.-%
 Aschebildner 0,23 Gew.-%
 Na-Gehalt 250 ppm

35

Tabelle 2

Analysendaten der Bindemittel

40

Beispiel	1	2	3
Erweichungspunkt (K.-S.) (°C)	95	94	95
TI (Gew.-%)	30,8	30,0	30,4
50 QI (Gew.-%)	7,0	7,1	7,0
Verkokungsrückstand (Alcan) (Gew.-%)	55,9	55,3	55,7

55

Tabelle 3
Meßwerte am Probekörper

5

10

15

20

25

30

35

40

Beispiel	1	2	3
CO ₂ -Reaktivität:			
direkter Abbrand (mg/cm ² h)	15,1	17,8	18,7
Staubanfall (mg/cm ² h)	4,5	5,7	6,4
gesamter Abbrand (mg/cm ² h)	19,6	23,5	25,1
Dichte (kg/dm ³)	1,48	1,47	1,47
spez. elektrischer Widerstand (μ m)	68	67	67
Biegefestigkeit (10 ⁵ N/m ²)	261	251	243

45

Wie die Tabellen 2 und 3 zeigen, bewirkt die Zugabe des Boroxids vor oder nach der Destillation weder eine Veränderung der Analysendaten des Bindemittels noch eine Veränderung der elektrischen oder mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Probekörper innerhalb der Meßgenauigkeit. Im Gegensatz dazu ist eine deutliche Abhängigkeit der CO₂-Reaktivität von der B₂O₃-Zugabe erkennbar.

So vermindert sich der gesamte Abbrand bei einer B₂O₃-Zugabe nach der Destillation um etwa 7 Gew.-% und bei der erfindungsgemäßen Zugabe vor der Destillation um etwa 22 Gew.-%. Sowohl der direkte Abbrand wie auch der Staubanfall zeigen ähnliche Ergebnisse.

50

Damit ist erwiesen, daß durch die erfindungsgemäße Zugabe von Boroxid zum Bindemittelprecursor statt, wie aus dem Stand der Technik bekannt, zum fertigen Bindemittel oder zur Kohlenstoffmasse dessen inhibierende Wirkung um ein Vielfaches gesteigert werden kann. Es ist dadurch möglich, mit geringen, für die Aluminiumindustrie tolerierbaren Inhibitormengen den Anodenverbrauch erheblich zu senken.

55

Ansprüche

1. Bindemittel für Kohlenstoffmassen auf der Basis von Steinkohlenteer mit Zusätzen von Boroxid als Oxidationsinhibitor, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel maximal 0,3 Gew.-% Boroxid enthält
 5 und durch Zugabe des Boroxids zum Bindemittelprecursor und anschließender üblicher Weiterverarbeitung des Precursors zu einem Kohlenstoffbindemittel erhältlich ist.
2. Bindemittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Precursor ein Destillationsrückstand des Steinkohlenteers, insbesondere ein Steinkohlenteernormalpech, verwendet wird.
3. Bindemittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,03 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise
 10 etwa 0,1 Gew.-%, Boroxid enthält.
4. Verfahren zur Herstellung des Bindemittels nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Boroxid mit dem flüssigen Precursor gemischt und das Gemisch durch Vakuum-oder/und Trägergasdestillation in ein oder mehreren Stufen zu dem Kohlenstoffbindemittel weiterverarbeitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die maximale Sumpftemperatur bei der
 15 letzten Destillationsstufe im Bereich von 350 bis 380 °C liegt.

20

25

30

35

40

45

50

55